

PC グラウトの塩化物イオン濃度と鋼材腐食に関する実験的研究

日本道路公団試験研究所橋梁研究室
 オリエンタル建設機技術研究所
 同上
 京都大学大学院工学研究科

正会員 ○野 島 昭 二
 正会員 二井谷 教 治
 正会員 小 林 俊 秋
 正会員 宮 川 豊 章

1 はじめに

プレストレストコンクリート構造物の耐久性能を左右する要因のひとつとして、PC グラウトは重要なものと位置づけられるようになり、混和材料の開発や施工技術の向上に関する研究等が積極的に実施されている。一方、2003年11月のJIS R 5210の改定では、普通ポルトランドセメントの塩化物イオンの規格値が「0.02%以下」から「0.035%以下」に改正された。この改正は、セメント、水および少量の混和剤で構成されることが多いPC グラウトに対しては、要求性能のひとつである鋼材の耐腐食性に影響をおよぼす恐れがあるといえる。しかしながら、PC グラウト中の塩化物イオン濃度と鋼材腐食に関しての研究事例は少なく、PC グラウトの耐腐食性を正しく評価できないのが現状である。

本研究は、鋼材腐食に影響をおよぼすPC グラウト中の塩化物イオン量を明らかにするため、供試体を用いて実験を行なったものである。実験の結果、普通ポルトランドセメントを用いたPC グラウトの場合、塩化物イオン量がセメント質量に対して0.08%以下であれば、鋼材の腐食に対して十分安全であることが判明した。

2 実験概要

塩化物イオンによる鋼材の発錆限界を明らかにするため、塩化物イオン濃度が異なるPC グラウト中にPC 鋼材を配置した供試体を作製し、鋼材の腐食程度を電気化学的測定によって非破壊的に経時変化を観察することとした。また、一部の供試体は、電気化学的測定の結果に変化があったのちに解体し、鋼材の腐食状況を直接観察することとした。以下に、実験の概要を示す。

2.1 供試体

供試体は図-1に示すように、内径35mmの透明ポリ塩化ビニル(PVC)管を用いてPC グラウトの中心にPC 鋼棒φ23(SBPR 930/1080)を配置したもので、PC グラウトのかぶり厚は6mmで、鋼材の腐食程度を電気化学的測定で評価できる形状としている。供試体は、PC グラウト中の塩化物イオン量をセメント質量比で0.02, 0.035, 0.09, 0.3, 0.6, 1.2, 1.8および2.4%(以下、「C×mass」と示す)となるよう塩化ナトリウムで調整した8種の塩分水準のPC グラウトを用いて各3体以上作製した。PC グラウトの配合を表-1に示す。作製した供試体は、PC グラウト中の塩化物イオンの溶出および炭酸化による塩化物イオンの濃縮をできるだけ起こさないよう、20℃の室内に設置した湿気箱の中に密閉して養生した。

表-1 PC グラウトの配合

水セメント比	水	セメント	混和剤
45.0%	45.0kg	100.0kg	1.0kg

水 : 水道水 (塩素イオン量=16ppm)

セメント : 普通ポルトランドセメント (銘柄3種混合)

混和剤 : 高粘性型グラウト用混和剤 (塩素イオン量=0.05%)

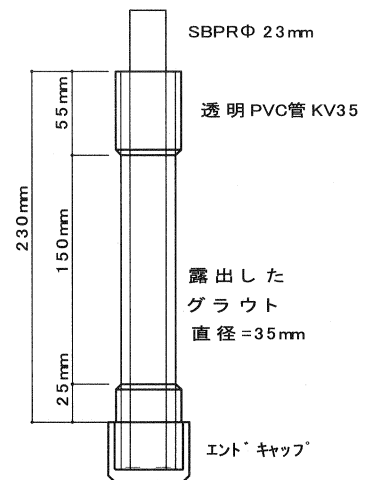


図-1 供試体の形状

2.2 電気化学的測定

鋼材の腐食程度は、自然電位および分極抵抗の電気化学的測定で推定することとした。測定は、**図-2**に示すように供試体を飽和水酸化カルシウム溶液に浸漬した状態で行った。分極抵抗の測定は直流法を基本として、塩分水準が0.02, 0.3, 0.6および1.2C×mass%の供試体については補助的に交流インピーダンス法による測定を行った。測定を行った材齢は、14, 28, 42, 56, 70, 84, 126, 140, 161, 182, 224, 266, 308, 350および392日である。

(1) 直流法

計測システムは3電極方式であり、照合電極としてAg/AgCl(飽和塩化カリウムKCl)電極、対極にはチタン製丸棒φ12.7mmを用いた。計測器は、自然電位を精密に測定するため、入力抵抗の高いエレクトロメーター(入力抵抗 $10^{11}\Omega$)を用い、分極抵抗の測定に電流を一定に保つポテンション・ガルバノスタット(電位・電流規制装置)を用いた。測定は、試験体を飽和水酸化カルシウム水溶液に浸漬後、自然電位の計測を行い、その電位を起点とし、電流値を分極量が-5mV, -10mV, -15mVとなるように設定して、電位値を測定する。各電流値における電流保持時間は5分間とし、5分経過後の値および直後に電流を遮断して1秒以内のインスタントオフ電位を測定値として記録する。測定後、電位測定モードに戻し、初期電位に回復した時点で、設定電流をアノード側として上記操作を繰り返す。±5mV, ±10mV, ±15mVの分極量と電流密度の関係を原点をとる直線補間で傾きを求めて分極抵抗を求め、鋼材の腐食速度を評価した。分極抵抗測定の制御方式は、定電流法とした。なお、計測を行っている間は、溶液中にエアープンプによって空気泡を連行させ、常に酸素を供給する状態とした。

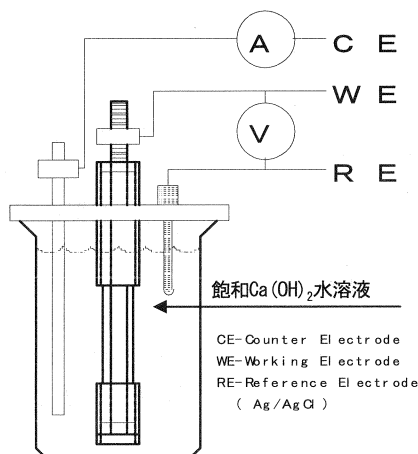


図-2 電気化学的測定用電解槽

(2) 交流インピーダンス法

交流インピーダンス法では、ポテンション・ガルバノスタット、周波数成分の応答解析が可能な周波数特性分析器およびパーソナルコンピュータから構成される電気化学的測定システムを用いた。電解槽は、直流法と同じ電解槽を用いた。測定条件は、周波数範囲を20kHz~10mHz、印加電圧は±10mV、開始電位は自然電位、測定点数は20点、測定方法は定電位インピーダンス測定法とした。測定手順を次に示す。グラウト試験体を飽和水酸化カルシウム水溶液に浸漬した後、自然浸漬電位が安定するのを待って実験を開始する。周波数の高い領域から測定を開始し、各周波数におけるインピーダンスの値を測定する。測定データを用いて複素平面表示を作成し、外挿により分極抵抗を求めた。外挿方法は、代表的な高低2周波数(10Hzと10mHz)の測定点を通る半円の径を1.9倍したものを見かけの分極抵抗 $R'_{ct}(\Omega)$ とし、供試体のグラウト露出部直下のPC鋼材(長さ150mm)の表面積 $A(\text{cm}^2)$ をかけて単位面積当りの分極抵抗 $R_{ct} = R'_{ct} \times A(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ とした¹⁾。

2.3 解体調査

電気化学的測定を打ち切った供試体については、JCI-SCI(コンクリート中の鋼材の腐食評価方法)に準拠して、PC鋼材の腐食程度を評価することとした。

腐食面積の測定は、透明なシートを鋼材にあてて腐食している部分を写し取り、その面積の合計を mm^2 単位で記録する。なお、単色で均一なうすい錆の場合は腐食部分とは認めないこととした。鋼材の腐食面積率は式(1)によって求めた。

$$\text{腐食面積率(\%)} = \frac{\text{腐食面積}}{\text{測定面積}} \times 100 \quad (1)$$

腐食面積の測定が終了したPC鋼材を、クエン酸二アンモニウム10%水溶液で除錆処理を行った後、質量を測定し、式(2)により見かけの腐食減量を算出した。

$$\Delta W = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

ここに、 ΔW : 見かけの腐食減量(%)
 W_0 : 製作時の鋼材質量(mg)
 W : 除錆後の鋼材質量(mg)

3 実験結果と考察

3.1 供試体の観察結果

(1) まだ固まらないPCグラウトの性状

供試体作製時に JSCE-F 531 (PCグラウトの流動性試験方法)のJP漏斗によってPCグラウトの流下時間を測定した。塩分水準が 2.4C×mass%のPCグラウトでは、漏斗内に一部のグラウトが塊状で残留し、正確な流下時間とはならなかったが、そのほかの水準では、高粘性型グラウトの品質管理範囲である 14~23 秒の範囲内で正常な流下時間を確認した。

(2) 外観の観察結果

電気化学的測定にあわせて、供試体の外観状態を観察した。材齢 14 日の時点で、塩分水準 1.2 の一部、1.8 および 2.4C×mass%の供試体のPCグラウト表面で、微細なひび割れを確認した。材齢 28 日以降では、ひび割れ幅の増大、ひび割れの進展およびさび汁の発生等、ほかの供試体も含めて外観状況に変化はなかった。

(3) 硬化したPCグラウトの塩分分析および強度試験結果

各塩分水準で PC グラウト中の塩化物イオン濃度が計画のものとなっているかどうか裏付けるため、材齢 14 日の時点でPCグラウトの塩分分析を行った。また、経時的な変化も把握するため、材齢 231 日の時点で破壊した供試体から採取した PC グラウト片も分析した。分析の結果を図-3 に示す。材齢 14 日における塩化物イオン量の測定値は計画添加量とよく一致しており、各塩分水準のグラウトは計画どおりの塩分量に調整できていることを表している。また、材齢 231 日における塩分量の測定値は、塩分水準の高濃度のものについては、添加量に対して測定値が若干小さくなっているものの、両者はほぼ一致している。したがって、電気化学的測定時の水酸化カルシウム溶液への浸漬や湿気箱の養生で、PCグラウトに添加した塩分の析出は、ほとんどなかったものと考えられる。また、可溶性塩分については、材齢 14 日と 231 日の比較から、材齢の経過によって全塩分中の可溶性塩分の割合が減少したことがわかる。

圧縮強度試験結果と単位容積質量の測定結果を図-4 および図-5 に示す。ほとんどの塩分水準で圧縮強度は材齢 14 日および 28 日も 55N/mm²程度であったが、塩分水準が 1.8 および 2.4C×mass%のものは、他の水準より低い値を示した。また、単位容積質量についても、他の水準がおおよそ 1900kg/m³以上であるのに対し、1.8 および 2.4C×mass%のグラウトは、1850kg/m³前後であった。これは、流下時間の測定で異常があったように、高濃度の塩分が影響して圧縮強度および単位体積質量が低い値を示したと推察する。なお、これらの高濃度の塩分水準については、真空ポンプを用いるなどして脱泡処理を試みたが、圧縮強度等の改善とはならなかった。材齢 91 日におけるグラウトの圧縮強度は、すべての塩分水準で 20%程度の増加を示した。

圧縮強度試験結果と単位容積質量の測定結果を図-4 および図-5 に示す。ほとんどの塩分水準で圧縮強度は材齢 14 日および 28 日も 55N/mm²程度であったが、塩分水準が 1.8 および 2.4C×mass%のものは、他の水準より低い値を示した。また、単位容積質量についても、他の水準がおおよそ 1900kg/m³以上であるのに対し、1.8 および 2.4C×mass%のグラウトは、1850kg/m³前後であった。これは、流下時間の測定で異常があったように、高濃度の塩分が影響して圧縮強度および単位体積質量が低い値を示したと推察する。なお、これらの高濃度の塩分水準については、真空ポンプを用いるなどして脱泡処理を試みたが、圧縮強度等の改善とはならなかった。材齢 91 日におけるグラウトの圧縮強度は、すべての塩分水準で 20%程度の増加を示した。

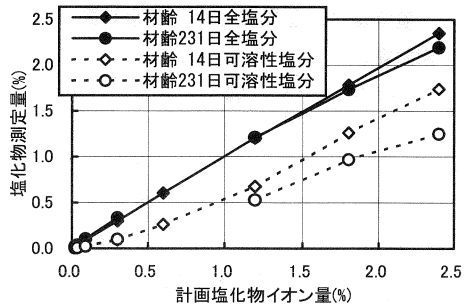


図-3 塩化物量の計画値と実測値の関係

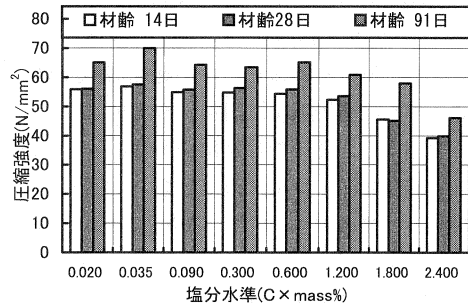


図-4 塩化物量と圧縮強度の関係

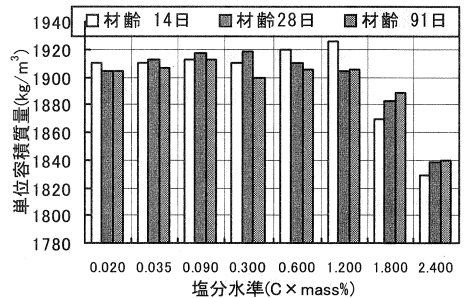


図-5 塩化物量と単位容積質量の関係

3.2 直流法による電気化学的測定結果

(1) 自然電位

自然電位測定結果を図-6に示す。自然電位の測定値は、全体的には材齢の経過により貴な方向へ移動するが、長期材齢(392日)においては、大別して2つのグループに分類できる。すなわち、塩分水準が0.02~0.6C×mass%では自然電位が-270~-365mV、1.2~2.4C×mass%では-470~-550mVとなった。ASTM C876によれば、塩分水準が0.6C×mass%以下ではほぼ不確定領域、同1.2C×mass%以上で腐食領域と判定される。また、材齢とともに電位が貴となる要因としては、セメントの水和に伴い塩化物イオンの固定が進むとともに、水酸化物イオン濃度は増加し、鋼材の発錆の指標である[Cl⁻]/[OH⁻]比が低下するためと考える。

(2) 分極抵抗

分極抵抗の測定は、試験体を溶液に浸漬し、電位が安定したあとの実施であるが、ひび割れが発生している1.2~2.4C×mass%の3水準の供試体については、供試体を溶液中に1時間程度浸漬し、電位がほぼ安定したあとに測定を実施した。分極抵抗測定結果を図-7に示す。自然電位の場合と同様に、全体的には材齢の経過とともに分極抵抗は増加する傾向にある。長期材齢における分極抵抗の値は、大きくは自然電位の測定結果に対応した2つの領域に分かれる。すなわち、塩分水準が1.2C×mass%以上では1000kΩ・cm²以下で、あまり塩化物イオン量に依存しない。もう1つは、塩分水準が0.6C×mass%以下の領域であり、おおよそ塩化物イオン量の減少に応じて分極抵抗は高まる傾向にあり、1800~3200kΩ・cm²の値を示した。さらに、これらの塩分水準についてはおおむね、分極抵抗は材齢1年以上を経過した時点でも上昇傾向にあり、不動態被膜が継続的に生成されているものと考えられる。

3.3 交流インピーダンス法による電気化学的測定結果

(1) 自然電位

自然電位測定結果を図-8に示す。自然電位の測定値は、全体的には材齢の経過とともにやや貴な方向へ移動し、この傾向は直流法と同様である。長期材齢(392日)においては、測定を行った塩分水準のうち、1.2C×mass%を除いて-200~-350mV(vs. CSE)の範囲にある。ASTM C876の腐食判定基準によると、-200~-350mVは腐食に対して不確定領域であると判定され、塩分水準0.6C×mass%以下のものは不確定領域である。

(2) 分極抵抗

交流インピーダンス法による分極抵抗測定結果を図-9に示す。自然電位の場合と同じく、全体的には材齢の経過とともに分極抵抗はやや増加する傾向にある。長期材齢における分極抵抗の値は、測定を行ったすべての塩化物イオン量の水準とも300kΩ・cm²以上であった。CEBの鋼材腐食電流判定基準²⁾をもとにした分極抵抗による鋼材腐食判定基準³⁾を表-2に示す。CEBでは式(3)のように、腐食電流と印加電圧とに比例関係があると仮定し、直流法による線形分極抵抗法により求めた分極抵抗に対する判定基準として、腐食電流密度を示しており、腐食電流密度から分極抵抗に対する腐食度の判定基準が設定できる。ただし、CEBによれば、この判定基準はあくまで全面腐食に対する腐食速度の目安としている。本実験における交流インピーダンス法による測定結果はCEBの鋼材腐食判定基準では、すべての塩分水準において不動態状態にあることになる。

$$I_{corr} = K \cdot (1/R_{ct}) \tag{3}$$

ここに、 I_{corr} :腐食電流密度($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

K :金属の種類や環境条件によって異なる比例定数で一般的にRC構造では0.026を用いる(V)

R_{ct} :分極抵抗($k\Omega\text{cm}^2$)

表-2 分極抵抗による腐食判定基準

腐食電流密度 I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	分極抵抗 R_{ct} ($k\Omega \cdot \text{cm}^2$)	腐食度の判定
$0.1 < I_{corr} \leq 0.2$	$130 \leq R_{ct} < 260$	不動態 (腐食なし)
$0.2 < I_{corr} \leq 0.5$	$52 \leq R_{ct} < 130$	低~中程度の腐食
$0.5 < I_{corr} \leq 1.0$	$26 \leq R_{ct} < 52$	中~高程度の腐食
$1.0 < I_{corr}$	$R_{ct} < 26$	激しい腐食

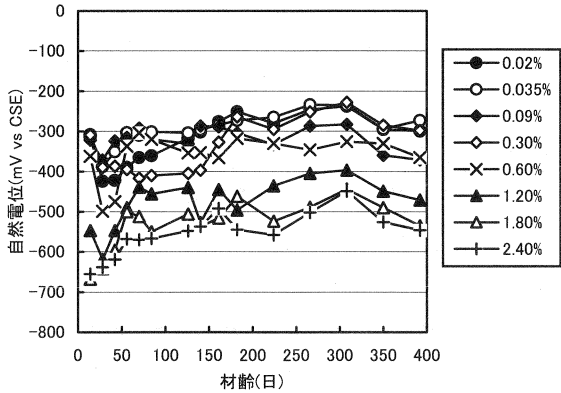


図-6 自然電位の経時変化 (直流法)

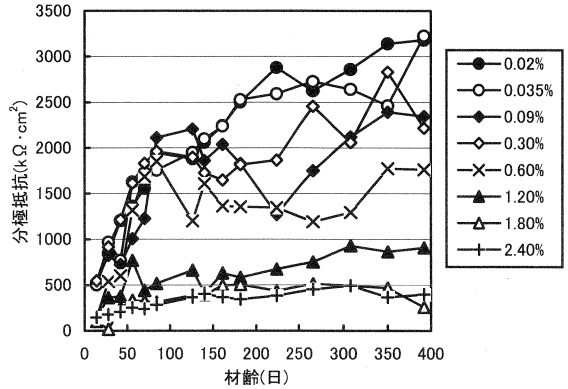


図-7 分極抵抗の経時変化 (直流法)

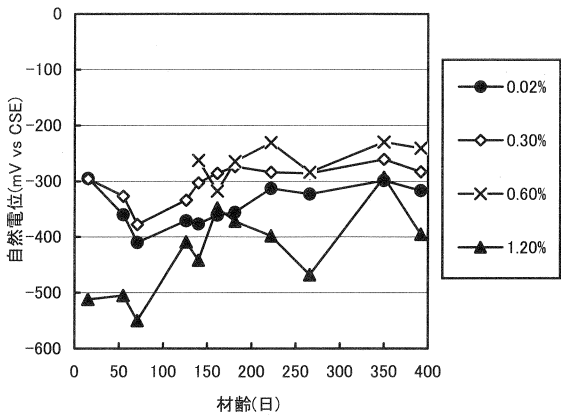


図-8 自然電位の経時変化 (交流法)

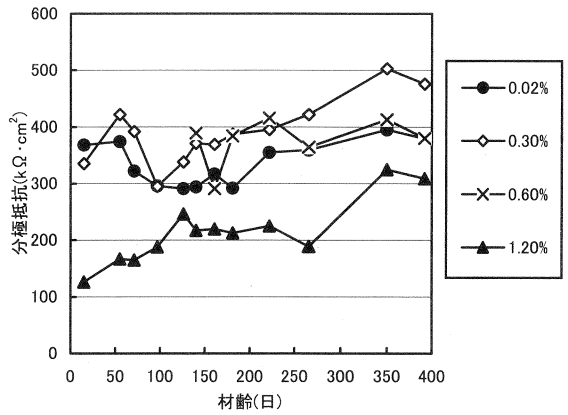


図-9 分極抵抗の経時変化 (交流法)

しかしながら、先述のように、判定基準と本実験での計測条件が異なるため、鋼材腐食判定基準はあくまで目安として扱うこととし、各塩分水準間での分極抵抗の相対的な比較や解体調査によって腐食判定を補う必要がある。

3.4 解体調査によるPC鋼材の腐食量測定結果

材齢 231 日において、鋼材の腐食状況を確認するため、0.6C×mass%の塩分水準を除く 7 水準の供試体を 1 本ずつ解体調査した。PC グラウトから取り出した PC 鋼材の状況を図-10 に示す。図に示すように鋼材の腐食状況は、塩分水準に応じて 2 つのグループに区分できる。0.3C×mass%以下の塩分水準ではいずれも発錆は認められず、1.2C×mass%以上の塩分水準では局所的な発錆を確認した。

図-11 に鋼材腐食に関する測定結果を示す。腐食面積率関しては、塩分水準が 1.2 および 1.8C×mass% で 2%程度、塩分水準が 2.4C×mass% で 6%程度であつ

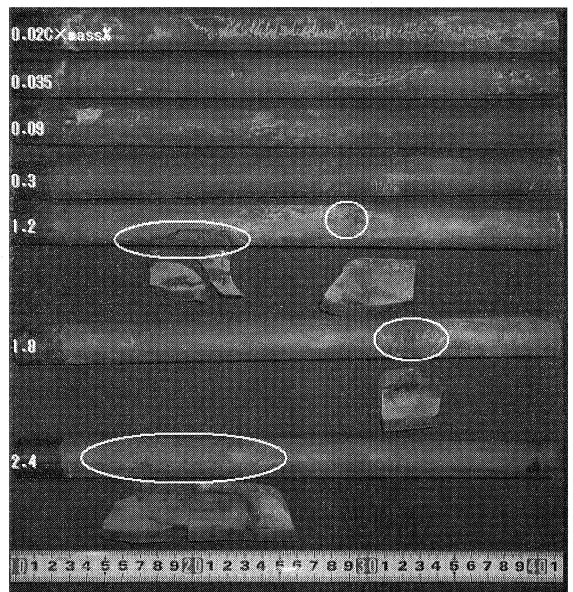


図-10 PC 鋼材の状態

た。腐食減量については、塩分水準 $0.3C \times \text{mass}\%$ 以下の供試体についても、 0.02% 程度の見かけの腐食減量が測定された。これは、電極とリード線で結線するために供試体のPCグラウトからPC鋼材を一部露出させており、目視観察でこの露出部の軽微な腐食が測定されたと判断した。

解体調査により、PC鋼材の腐食の有無は、電気化学的測定結果と対応することを確認した。一方で腐食量は、塩分水準とは比例しなかった。これは、グラウトが常に湿潤状態にあり外部からの酸素拡散が遅いため、鋼材腐食に必要な酸素量が十分に供給されないため、不動態被膜が不安定であり腐食は進行しうる環境にあるとしても、濃度分極により一定値以上には腐食が進まなかったと考える。今後の腐食の進行も限定的と推定できるが、一定期間が経過した後の腐食状況の確認が必要である。

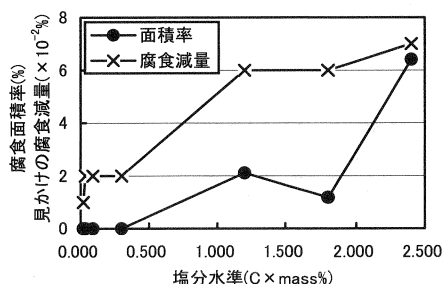


図-11 塩分水準と鋼材腐食の関係

4 結論

本研究の結果から、PCグラウトの塩化物イオン濃度と鋼材腐食に関して次のことが明らかとなった。

- ① 自然電位の測定値は、材齢とともに材齢の経過により貴な方向へ移動した。材齢 392 日において分類すると、塩分水準が $0.02 \sim 0.6C \times \text{mass}\%$ では不確定領域、 $1.2 \sim 2.4C \times \text{mass}\%$ では腐食領域であった。
- ② 分極抵抗は全体的には材齢の経過とともにやや増加する傾向にある。長期材齢における直流法および交流インピーダンス法による分極抵抗の測定値は、CEBの鋼材腐食判定基準から考えると、すべての塩分水準において不動態状態にあることになるが、大きくは自然電位の測定結果に対応した 2 つの領域に分かれた。すなわち、直流法で塩分水準が $1.2C \times \text{mass}\%$ 以上では $1000k\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下で、あまり塩化物イオン量に依存せず、塩分水準が $0.6C \times \text{mass}\%$ 以下の領域では、おおよそ塩化物イオン量の減少に応じて分極抵抗は高まる傾向にあり、 $1800 \sim 3200k\Omega \cdot \text{cm}^2$ の値を示した。
- ③ 解体調査を行った PC 鋼材の腐食面積率は、塩分水準が 1.2 および $1.8C \times \text{mass}\%$ で 2%程度、塩分水準が $2.4C \times \text{mass}\%$ で 6%程度となり、 $0.3C \times \text{mass}\%$ 以下では腐食を確認できなかった。

以上をまとめると、普通ポルトランドセメントを用いる PC グラウトについては、PC 鋼材の腐食発生限界となる塩化物イオン濃度を、おおよそ $0.3C \times \text{mass}\%$ 程度と設定することができそうである。さらに、欧州の EN206 ($0.1C \times \text{mass}\%$) や北米の ACI318 ($0.08C \times \text{mass}\%$) の規格値を参考にして、PC グラウトに許容する塩化物イオン濃度をより安全側の $0.08C \times \text{mass}\%$ とすれば、PC グラウトに要求する耐腐食性を満足すると判断できる。

ただし、自然電位および分極抵抗の電気化学的測定値は、1 年経過後もまだ若干ではあるが経時的な変化が見られる。したがって、今後これらの電気化学的測定を継続し、測定値に変化がほとんどなくなったと見なせる時点で最終的な解体調査を行い、さらに、空隙や応力下の影響も考慮した実験検討を予定している。これらの各種検討結果を踏まえ、数年後には本結論の妥当性を検証すべきであると考えられる。

謝辞：本稿は、(社)プレストレストコンクリート技術協会の PC グラウトの設計・施工規準作成委員会でも実施した研究成果の一部である。貴重なご意見、ご協力をいただきました関係各位に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 横田優：建設後 36 年経過した RC 造開水路側壁の腐食モニタリング結果について、コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 20, No. 1, pp. 185-190, 1998
- 2) Strategies for Testing and Assessment of Concrete Structures, CEB Bulletin 243, Working Party of the Task Group on Assessment, Maintenance and Repair of CEB, May 1998
- 3) 土木学会：鉄筋腐食・防食および補修に関する研究の現状と今後の動向(その 2), コンクリート技術シリーズ 40, 2000. 12